



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 25 136 A 1**

⑥① Int. Cl.⁵:
C 07 C 43/13
C 07 C 41/03
C 07 C 69/28
C 07 C 69/52
C 07 C 67/26
C 07 C 31/30
C 07 C 31/32
C 07 C 59/255
C 07 C 59/265
B 01 J 31/04
B 01 J 23/02
// C11D 1/72

DE 42 25 136 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Behler, Ansgar, Dr., 4250 Bottrop, DE; Rath, Hans-Christian, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Ploog, Uwe, Dr., 5657 Haan, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von nichtionischen Tensiden

⑤⑦ Nichtionische Tenside lassen sich durch Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Estern herstellen, indem man die Reaktion in Gegenwart von Alkoholaten der Elemente der II. und/oder III. Hauptgruppe des Periodensystems und gegebenenfalls substituierten Carbonsäuren als Aktivatoren durchführt. Die Produkte zeichnen sich durch eine vorteilhaft eingeeengte Homologenverteilung aus.

DE 42 25 136 A 1

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nichtionischen Tensiden durch Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Estern in Gegenwart von Alkoholen und Carbonsäuren.

Stand der Technik

Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an primäre Alkohole, die als Alkoholalkoxylate oder Alkoholpolyglycolether bezeichnet werden, besitzen als nichtionische Tenside infolge ihrer ausgezeichneten Detergenseigenschaften und ihrer hohen Kaltwasserlöslichkeit große Bedeutung für die Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. Im Verlauf der Alkoxylierung, die in der Regel in Gegenwart von leicht löslichen Alkalihydroxiden oder -alkoholaten durchgeführt wird, kommt es jedoch nicht zu einer selektiven Anlagerung einer diskreten Anzahl von Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten an jeweils ein Molekül des Alkohols, die Reaktion folgt vielmehr statistischen Gesetzen und führt zu einem Gemisch homologer Additionsprodukte, deren Alkoxyierungsgrade ein breites Spektrum umfassen.

Aus J. AM. Oil. Chem. Soc. 63, 691 (1986) und HAPPI 52 (1986) ist bekannt, daß die Verteilung der Alkoxyierungsgrade im Gemisch der Alkoholalkoxylate, die sogenannte "Homologenverteilung", die Eigenschaften der erhaltenen Additionsprodukte maßgeblich beeinflußt. Dabei wurde gefunden, daß Produkte mit "eingengerter" Homologenverteilung, sogenannte "narrow-range alkoxylates", Vorteile gegenüber vergleichbaren Produkten mit "breiter" Homologenverteilung aufweisen, so z. B.:

- niedrigere Fließpunkte,
- höhere Rauchpunkte,
- geringere Anzahl von Molen Alkylenoxid zum Erreichen der Wasserlöslichkeit,
- geringere Anteile an nichtumgesetztem Alkohol und damit verbunden, eine verminderte Geruchsbelastung sowie
- Reduzierung des Plumings beim Sprühtrocknen von Alkoholalkoxylat-enthaltenden Waschmittelslurries.

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, durch Variation des Alkoxylierungskatalysators, Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an primäre Alkohole herzustellen, die eine eingengerzte Homologenverteilung aufweisen und über das geschilderte Eigenschaftsprofil verfügen. Als geeignet haben sich dabei u. a. Erdalkali-, beispielsweise Calcium- oder Magnesiumverbindungen erwiesen:

So ist aus der EP-A1-0 085 167 (CONOCO) ein Alkoxyierungsverfahren bekannt, bei dem Calcium und Magnesium in Form ihrer Acetate oder Fettsäuresalze eingesetzt werden.

In der EP-A1-0 082 554 (SHELL) wird vorgeschlagen für den gleichen Verwendungszweck Magnesiumsalze in Kombination mit Metallsalzen der Gruppen III, IV und V des Periodensystems einzusetzen.

Gemäß der Lehre der EP-A1-0 082 569 (SHELL) eignen sich als Alkoxylierungskatalysatoren auch lösliche, basische Magnesiumsalze, sofern sie mit Fettalkoholalkoxylaten aktiviert worden sind.

Aus der DE-A1-38 33 076 (LION) ist ferner ein Verfahren zur Herstellung nichtionischer Tenside bekannt, bei dem man als Katalysator Magnesiumoxid dotiert mit trivalenten Ionen (z. B. Al^{3+}) einsetzt. In ähnlicher Weise wird in der US 4,375,564 (SHELL) vorgeschlagen, basische Magnesiumverbindungen in Kombination mit Aluminium-, Titan- oder Borverbindungen einzusetzen.

Aus der EP-A1-0 347 064 (TEXACO) ist schließlich die Verwendung von Magnesiumaryloxiden oder Magnesiumalkoxiden in Kombination mit phosphorhaltigen Säuren oder Estern als Katalysatoren für die Alkoxylierung bekannt.

Alle diese Verfahren weisen den Nachteil auf, daß die Reaktivität des Katalysatorsystems zu gering und/oder die erzielte Einengung der Homologenverteilung unbefriedigend ist.

Zudem ist die Herstellung der Katalysatoren mit z. T. erheblichem technischen Aufwand verbunden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung nichtionischer Tenside zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung nichtionischer Tenside, bei dem man die Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Estern in Gegenwart von Alkoholen der Elemente der II. und/oder III. Hauptgruppe des Periodensystems und gegebenenfalls substituierten Carbonsäuren als Aktivatoren durchführt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Alkoholate der Elemente der II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems, die als Alkoxylierungskatalysatoren alleine wenig reaktiv sind, durch den Zusatz geringer Mengen an gegebenenfalls substituierten Carbonsäuren aktivieren lassen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Produkte weisen einen geringen Anteil an freiem Fettalkohol, eine niedrige Konzentration an Polyethylenglycolen sowie eine vorteilhaft eingengerzte Homologenverteilung auf, wie sie bislang nur mit Hilfe von heterogenen Katalysatorsystemen erreicht werden konnte. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Katalysatoren ohne zusätzlichen Synthesaufwand, sondern allein durch Vermischen erhalten

werden können.

Unter Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, die als Ausgangsstoffe in die Alkoxylierung eingesetzt werden können, sind beispielsweise Fettsäuren, Hydroxyfettsäuren, Fettalkohole, Alkylphenole, Polyglycole, Fettamine, Fettsäurealkanolamide sowie vicinal hydroxy- bzw. alkoxy-substituierte Alkane zu verstehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen Fettalkohole der Formel (I) eingesetzt,



in der

R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexanol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Isotridecylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie technische Schnitte, beispielsweise aus der Hydrierung von Fettsäuremethylestern oder Hydroformylierungsprodukten, die diese Alkohole in unterschiedlichen Mengen enthalten können. Bevorzugt ist die Verwendung von technischen Kokosfettalkoholen mit 12 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können als Ausgangsstoffe für die Alkoxylierung Fettsäure-iedrigalkylester der Formel (II) eingesetzt werden,



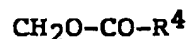
in der

R^2CO für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und

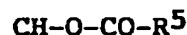
R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind die Ester der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure, Erucasäure sowie technischer Schnitte dieser Säure mit Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropylalkohol und Butanol. Bevorzugt sind die Methylester der gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

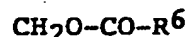
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Ausgangsstoffe für die Alkoxylierung Fettsäureglyceridester der Formel (III) in Betracht,



|



|



(III)

in der R^4CO , R^5CO und R^6CO unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, aliphatische Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen stehen.

Typische Beispiele sind synthetische Triglyceride und insbesondere natürliche Fette und Öle wie beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Erdnußöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Leinöl, Baumwollsaatöl, Rindertalg oder Schweineschmalz.

Als Alkylenoxide kommen Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Gemische in Betracht. Vorzugsweise wird Ethylenoxid eingesetzt.

Unter den Alkoholaten von Elementen der II. und III. Hauptgruppe des Periodensystem sind Alkoholate der Erdalkalimetalle sowie des Aluminiums zu verstehen. Typische Beispiele sind Methylate, Ethylate, Propylate, Isopropylate, Butylate und tert.-Butylate des Calciums, Magnesiums, Strontiums, Bariums und Aluminiums. Die Alkoholate können alleine oder in Mischung eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Magnesiumalkoholaten- und/oder insbesondere Aluminiumalkoholaten, da diese in Kombination mit den genannten Aktivatoren die Herstellung von Alkoxyaten katalysieren, die nicht nur einen geringen Gehalt an Polyethylenglycolen (PEG) aufweisen, sondern bei denen das PEG zusätzlich auch noch ein niedriges Molekulargewicht zeigt.

Bei den als zweite Komponente einzusetzenden Aktivatoren kommen folgende Carbonsäuren in Betracht:

- a) Monocarbonsäuren,
- b) Di- und Polycarbonsäuren,

- c) Aminocarbonsäure
- d) Oligopeptide,
- e) Hydroxycarbonsäuren sowie
- f) deren Partialester.

Typische Beispiele für Monocarbonsäuren sind aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen anfallen.

Typische Beispiele für Di- und Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure sowie Polycarbonsäuren aus der Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren.

Typische Beispiele für Aminocarbonsäuren sind Alanin, Arginin, Asparagin, Cystein, Cystin, Dibromtyrosin, Diiodtyrosin, Glutaminsäure, Histidin, Hydroxylysin, Hydroxyprolin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Thyroxin, Tryptophan, Tyrosin und Valin. Der Einsatz von Glycin und Glutamin ist dabei bevorzugt.

Geeignet sind auch Oligopeptide, deren Oligomerisierungsgrad niedrig genug ist, um unter Anwendungsbedingungen und in der Anwendungskonzentration im Ausgangsstoff löslich zu sein. Ferner können auch solche wasserlöslichen Produkte eingesetzt werden, wie sie z. B. bei der partiellen Hydrolyse von Eiweißen, z. B. Gelatine oder Kollagen anfallen [Angew. Chem. 90, 187, (1978)].

Typische Beispiele für Hydroxycarbonsäuren sind Ricinolsäure, Hydroxystearinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure sowie deren Mischungen. Wegen ihrer leichten Verfügbarkeit und hohen Aktivität sind Citronen-, Milch- und/oder Weinsäure bevorzugt.

Neben den freien Hydroxycarbonsäuren können schließlich auch deren Partialester mit aliphatischen C₁–C₂₂-Alkoholen eingesetzt werden. Typische Beispiele sind Milchsäuremonolaurylester, Citronensäurediäthylester oder Weinsäuredibutylester.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Alkoholate in Konzentrationen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% und die Aktivatoren in Konzentrationen von 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,04 bis 0,5 Gew.-% — jeweils bezogen auf das Endprodukt der Alkoxylierung — eingesetzt werden. Das Verhältnis von Alkoholat zu Aktivator ist in weiten Bereichen unkritisch. Als besonders effektiv kann ein Zusatz von 5 bis 15 Gew.-% Aktivator — bezogen auf das Alkoholat — angesehen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es darüber hinaus auch möglich, Alkoholat und Aktivator in Form eines Salzes einzusetzen. Ein typisches Beispiel ist Citronensäure-di-Magnesiumsalz, das in einer Konzentration von 0,1 bis 3 Gew.-% — bezogen auf das Endprodukt der Alkoxylierung — eingesetzt werden kann.

Die Alkoxylierung stellt ein bekanntes großtechnisches Verfahren zur Herstellung nichtionischer Tenside dar. Üblicherweise kann man die Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen bzw. die Ester und das Alkylenoxid im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10 einsetzen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden können, sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C₁₂–₁₄-Kosfettalkohol.

Für die Alkoxylierung haben sich Temperaturen von 120 bis 220, vorzugsweise 150 bis 195°C und Drücke von 1 bis 5 bar als geeignet erwiesen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen nichtionischen Tenside zeichnen sich durch eine vorteilhaft eingeeingte Homologenverteilung aus. Sie eignen sich zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Allgemeine Herstellvorschrift

In einem 0,5-l-Stahlautoklaven wurden 185 g (1,0 mol) Dodecanol (Lorol® C₁₂, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und der Katalysator vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde dreimal abwechselnd mit Stickstoff gespült und 30 min bei einer Temperatur von 100°C evakuiert. Anschließend wurden bei 180°C über einen Zeitraum von 30 bis 210 min portionsweise 2 bis 6 mol Ethylenoxid aufgegeben, wobei der Druck bis auf maximal 5 bar anstieg. Nach Beendigung der Ethylenoxidzugabe ließ man 30 min nachreagieren.

Einzelheiten zu den Reaktionsansätzen und den Produkten sind Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Ethoxylierung von Dodecanol (Prozentangaben als Gew.-%)

Bsp	A	B	<u>c(A)</u> %	<u>c(B)</u> %	<u>EO</u> mol	<u>t</u> min	OHZ	<u>PEG</u> %	<u>FFA</u> %
1	A1	B1	1,0	0,50	2,0	30	212		
2	A1	B1	1,0	0,30	2,0	45	214		
3	A1	B1	1,0	0,08	2,0	45			
4	A1	B1	0,5	0,04	2,0	90			
5	A1	B1	0,5	0,04	6,0	210			
6	A1	B1	1,0	0,30	3,0	45	188	4,0	9,7
7	A2	-	1,0	-	2,0	30			
8	A1	B2	1,0	0,50	2,0	40			
9	A3	B1	1,0	0,30	3,0	45	188	4,0	9,7
10	A4	B1	1,0	0,30	3,0	105	195	1,0	6,8
11	A5	B1	1,0	0,30	3,0	75	187	2,9	9,3
12	A6	-	1,0	-	2,0	180	192	0,7	6,3
13	A7	-	2,0	-	2,0	150	198	1,3	6,8
V1	A1	-	1,0	-	2,0	*			
V2	A4	-	1,0	-	3,0	*			
V3	-	B1	-	0,5	2,0	*			

Legende: A = Alkoholat

B = Aktivator

c(A) = Konzentration Alkoholat

c(B) = Konzentration Aktivator

EO = Ethylenoxidmenge

t = Reaktionszeit

OHZ = Hydroxylzahl

PEG = Polyethylenglycolgehalt

FFA = Anteil freier Fettalkohol

* = Keine bzw. unvollständige EO-Aufnahme

A1 = Magnesiummethylat

A2 = Citronensäure-di-Mg-Salz

A3 = Aluminiummethylat

A4 = Aluminiumisopropylat

A5 = Magnesiummethylat/Aluminiumisopropylat,
Gewichtsverhältnis 3 : 1

A6 = Umsetzungsprodukt von Aluminiumisopropylat
mit einem Milchsäuremonolaurylester,
Gewichtsverhältnis 2 : 1

A7 = A6, Gewichtsverhältnis 1 : 1

B1 = Citronensäure

B2 = Weinsäure

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung nichtionischer Tenside, bei dem man die Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Estern in Gegenwart von Alkoholaten der Elemente der II. und/oder III. Hauptgruppe des Periodensystems und organischen, gegebenenfalls substituierten Carbonsäuren als Aktivator durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen Fettalkohole der Formel (I) einsetzt,



in der

R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ester Fettsäureniedrigalkylester der Formel (II) einsetzt,



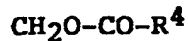
in der

R^2CO für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und

R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ester Fettsäureglyceridester der Formel (III) einsetzt,



|



(III)

|



in der

R^4CO , R^5CO und R^6CO unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, aliphatische Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen stehen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierung mit Ethylenoxid durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkoholate Magnesium- und/oder Aluminiumalkoholate einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatoren gegebenenfalls substituierte Carbonsäuren einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe die gebildet wird von

- a) Monocarbonsäuren,
- b) Di- und Polycarbonsäuren,
- c) Aminocarbonsäuren,
- d) Oligopeptide,
- e) Hydroxycarbonsäuren sowie
- f) deren Partialestern.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoholate in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-% — bezogen auf das Endprodukt der Alkoxylierung — einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivatoren in Konzentrationen von 0,01 bis 1 Gew.-% — bezogen auf das Endprodukt der Alkoxylierung — einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen bzw. die Ester und das Alkylenoxid im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 30 einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierung bei Temperaturen von 120 bis 220°C und Drücken von 1 bis 5 bar durchführt.

- Leerseite -